

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

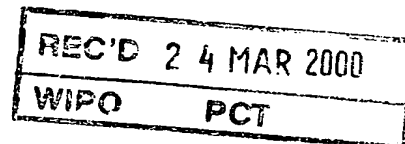
JPO0/01547

PCT/JP00/01547

14.03.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 5月28日

EKU

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第149948号

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社
信越化学工業株式会社

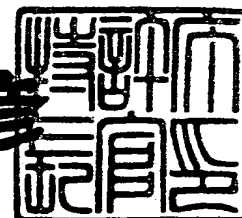
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3008428

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02000-530

【提出日】 平成11年 5月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社内

【氏名】 中 村 勉

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社内

【氏名】 平 林 佐太央

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社内

【氏名】 吉 田 武 男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白 田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊 地 義 治

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 70982号

【出願日】 平成11年 3月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 加硫可能なゴム組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱風で架橋可能なゴム組成物であり、

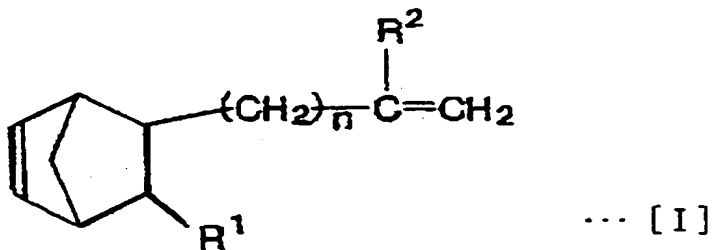
該ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HB の鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であることを特徴とする加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2】

非共役ポリエンが下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物 (B) とからなることを特徴とする加硫可能なゴム組成物；

【化 1】

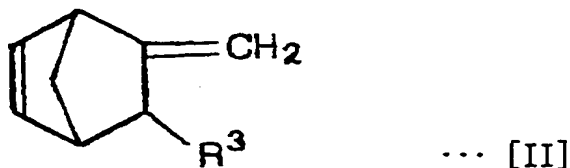


[式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

【化 2】



[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基である]。

【請求項 3】

前記ゴム組成物が、

エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

S i H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ S i H 基含有化合物 (B) と、

触媒 (C) と

からなることを特徴とする請求項 2 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 4】

前記ゴム組成物が、

エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

S i H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ S i H 基含有化合物 (B) と、

触媒 (C) と、

反応抑制剤 (D) と

からなることを特徴とする請求項 2 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 5】

前記エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が、

(i) エチレンと炭素原子数 3 ～ 2 0 の α - オレフィンとのモル比 (エチレン / α - オレフィン) が 4 0 / 6 0 ～ 9 5 / 5 の範囲にあり、

(ii) ヨウ素価が 0 . 5 ～ 5 0 の範囲にあり、

(iii) 1 3 5 ℃ のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0 . 5 ～ 1 0 d l / g の範囲にある

ことを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 6】

前記エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が、前記 (i) 、 (ii) および (iii) の物性の他に、

(iv) G P C により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 3 ～ 5 0 であり、

(v) 該エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)) 1 0 0 g に対し、ジクミルパーオキサイド 0 . 0 1 モルを用い、1 7 0 ℃ で

10 分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個 / cm^3 以上である

ことを特徴とする請求項 5 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 7】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が、前記 (i)、(ii)、(iii)、(iv) および (v) の物性の他に、

(vi) 100°C でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_1 とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 γ_2 との比 γ_2/γ_1 と、前記有効網目鎖密度 (ν) との比が、一般式 [III]

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log}(\gamma_2/\gamma_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots \text{[III]}$$

で表わされる関係を満足する

ことを特徴とする請求項 6 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 8】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒を用い、重合温度 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 、重合圧力 $4 \sim 12 \text{ kgf/cm}^2$ 、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) $0.01 \sim 0.2$ の条件で、エチレン、 α -オレフィンおよび前記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物を共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムであることを特徴とする請求項 2～7 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物；

(H) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または 1～3 の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物、

(I) $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、 X' はハロゲン原子であり、m は 1～3 の整数である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【請求項 9】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）のソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であることを特徴とする請求項8に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項10】

前記触媒（C）が白金系触媒であることを特徴とする請求項3または4に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項11】

請求項2～10のいずれかに記載のゴム組成物が、請求項1に記載の物性を有することを特徴とする請求項2～10に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項12】

自動車用ウェザーストリップの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項13】

前記自動車用ウェザーストリップが、ドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングループパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプまたはシールカウルトップであることを特徴とする請求項12に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項14】

自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースの製造の際に用いられることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項15】

前記自動車用ホースが、ブレーキホース、ラジエターホース、ヒーターホースまたはエアークリーナーホースであることを特徴とする請求項14に記載の加硫

可能なゴム組成物。

【請求項 16】

自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 17】

前記自動車用防振ゴムが、エンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーショナルダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエターサポーターまたはマフラーハンガーであることを特徴とする請求項 16 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 18】

前記鉄道用防振ゴムが、スラブマット、バラスマットまたは軌道マットであることを特徴とする請求項 16 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 19】

前記産業機械用防振ゴムが、エキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、またはマウントであることを特徴とする請求項 16 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 20】

伝動ベルトまたは搬送用ベルトの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 21】

前記伝動ベルトが、Vベルト、平ベルトまたは歯付きベルトであることを特徴とする請求項 20 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 22】

前記搬送用ベルトが、軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フレンジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルトまたはVガイド付き搬送用ベルトであることを特著とする請求項 2 0 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 3】

自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 4】

前記自動車用カップ・シール材が、マスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ピストンシール、パッキン、Ｏリングまたはダイヤフラムであることを特徴とする請求項 2 3 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 5】

前記産業機械用シール材が、コンデンサーパッキン、Ｏリングまたはパッキンであることを特徴とする請求項 2 3 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 6】

自動車用ウェザーストリップスポンジまたは他の発泡体の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 7】

前記自動車用ウェザーストリップスポンジが、ドアーウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレーターウェザーストリップスポンジまたはコーナースポンジであることを特徴とする請求項 2 6 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 8】

前記他の発泡体が、ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジまたはシンシユレーションパイプであることを特徴とする請求項 2 6 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 2 9】

被覆電線、電線ジョイントまたは電気絶縁部品の製造の際に用いられることを

特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 0】

家庭用ゴム製品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 1】

前記家庭用ゴム製品が、雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックスまたはゴルフボールであることを特徴とする請求項 3 0 に記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 2】

常温での架橋が可能であることを特徴とする請求項 2 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 3】

反応射出成形 (R I M) 用に用いられることを特徴とする請求項 2 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 4】

熱可塑性エラストマーの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 2 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 5】

エンジニアリングプラスチックの改質に用いられることを特徴とする請求項 2 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物。

【請求項 3 6】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

【請求項 3 7】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とするホース。

【請求項 3 8】

前記ホースが、自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースであることを特徴とする請求項 3 7 に記載のホース。

【請求項 3 9】

請求項 1～1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム。

【請求項 4 0】

前記防振ゴムが、自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムであることを特徴とする請求項 3 9 に記載の防振ゴム。

【請求項 4 1】

請求項 1～1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とするベルト。

【請求項 4 2】

前記ベルトが、伝動ベルトまたは搬送用ベルトであることを特徴とする請求項 4 1 に記載のベルト。

【請求項 4 3】

請求項 1～1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とするシール材。

【請求項 4 4】

前記シール材が、自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材であることを特徴とする請求項 4 3 に記載のシール材。

【請求項 4 5】

請求項 1～1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とする発泡体。

【請求項 4 6】

前記発泡体が、自動車用ウェザーストリップスポンジであることを特徴とする請求項 4 5 に記載の発泡体。

【請求項 4 7】

請求項 1～1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなる被覆材で被覆されていることを特徴とする被覆電線。

【請求項 4 8】

請求項 1～1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とする電線ジョイント。

【請求項 4 9】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とする電気絶縁部品。

【請求項 5 0】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の加硫可能なゴム組成物からなることを特徴とする家庭用ゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の技術分野】

本発明は、加硫（架橋）可能なゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、加硫速度が速く生産性に優れ、H A V（ホットエアー加硫槽）、U H F（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、摩耗性などの特性に優れる、加硫可能なゴム組成物およびその用途に関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】

E P D Mなどのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、一般に、耐候性、耐熱性、耐オゾン性に優れており、自動車用工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建築用材、ゴム引き布などに用いられている。

【0 0 0 3】

従来のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、シリコンゴムなどに比べて耐圧縮永久歪み性が劣るという欠点がある。

この欠点を解決する方法としてイオウ加硫からパーオキサイド架橋にするとの方法は効果的であるが、この方法では、H A V（ホットエアー加硫槽）、U H F（極超短波電磁波）などの熱空気架橋をする場合、ゴム表面が架橋しない、あるいは崩壊（デグラデーション）を起こし耐傷付き性が著しく劣るという欠点がある。この原因は、パーオキサイドが関与せずゴム表面が酸素と触れることで崩壊が進むためであり、酸素を遮断するスチーム架橋、被鉛架橋などで架橋させれば

ゴム表面の耐傷付き性は改良されるものの、生産コストの面で不利となる。

【0004】

また特開平4-154855号公報には、HAVで熱空気架橋可能なEPDM/SiH/Pt系化合物からなるオレフィン系ゴム組成物が開示されているが、このゴム組成物の耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性は十分に満足するものではなかった。

【0005】

したがって、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋することができ、さらに耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性に優れるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物の出現が望まれている。

【0006】

そこで、本願発明者らは、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物について鋭意研究し、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）、および必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）からなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋でき、しかも耐傷付き性および耐圧縮永久歪み性に優れる成形体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、加硫速度が速く生産性に優れ、HAV（ホットエアー加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの特性に優れる加硫ゴム成形体を調製できる、加硫可能なゴム組成物、およびその組成物からなる自動車用ウェザーストリップ、ホース、防振ゴム、ベルト、シール材、発泡体、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、家庭用ゴム製品を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、

熱風で架橋可能なゴム組成物であり、

該ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下であることを特徴としている。

【0009】

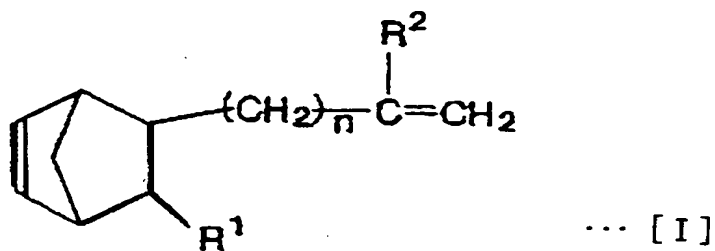
本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、

非共役ポリエンが下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、

SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(B)とからなることを特徴としている。

【0010】

【化3】



【0011】

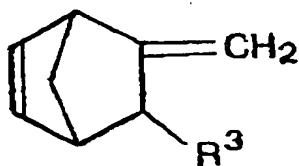
[式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]

【0012】

【化 4】



... [II]

【0 0 1 3】

[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基である。]

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

Si H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ Si H 基含有化合物 (B) と、

触媒 (C) と

からなっているもよいし、また、

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

Si H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ Si H 基含有化合物 (B) と、

触媒 (C) と、

反応抑制剤 (D) と

からなっているもよい。

【0 0 1 4】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、

(i) エチレンと炭素原子数 3 ～ 2 0 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン) が 4 0 / 6 0 ～ 9 5 / 5 の範囲にあり、

(ii) ヨウ素価が 0 . 5 ～ 5 0 の範囲にあり、

(iii) 1 3 5℃ のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0 . 5 ～ 1 0 d l / g の範囲にある。

【0 0 1 5】

中でも、前記 (i) 、 (ii) および (iii) の物性の他に、

(iv) G P C により測定した分子量分布 (M_w / M_n) が 3 ～ 5 0 であり、

(v) 該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A

) 100g に対し、ジクミルパーオキサイド 0.01 モルを用い、170℃で 10 分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/cm³ 以上である

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が好ましく、中でも、前記 (i)、(ii)、(iii)、(iv) および (v) の物性の他に、

(vi) 100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 0.4×10^6 dyn/cm² を示すときのずり速度 r_1 とずり応力 2.4×10^6 dyn/cm² を示すときのずり速度 r_2 との比 r_2/r_1 と、前記有効網目鎖密度 (ν) との比が、一般式 [III]

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log} (r_2/r_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [III]$$

で表わされる関係を満足する

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) がより好ましい。

【0016】

前記 (i) ~ (vi) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、たとえば下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒を用い、重合温度 30~60℃、重合圧力 4~12 kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2 の条件で、エチレン、 α -オレフィンおよび前記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物を共重合することにより得られる。

(H) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または 1~3 の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

(I) $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、X' はハロゲン原子であり、m は 1~3 の整数である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0017】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）のソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であることが好ましい。

【0018】

前記触媒（C）としては、白金系触媒が好ましく用いられる。

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、シート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が70%以下であることが好ましい。

【0019】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、

自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0020】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（A）を含有してなる、本発明に係るゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形（RIM）用に好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、エンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0021】

本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース（自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース）、防振ゴム（自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム）、ベルト（伝動ベルト、搬送用ベルト）、シール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体）、被覆

電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロールおよび家庭用ゴム製品は、本発明に係る加硫可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【0022】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る加硫可能なゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

【0023】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、熱風で架橋可能なゴム組成物であり、シート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み(CS)が70%以下である。

【0024】

上記のような物性を示す、本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(B)、および必要に応じて触媒(C)、反応抑制剤(D)から構成されている。

【0025】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、エチレンと、炭素原子数3~20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0026】

このような炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3~10の α -オレフィンが

好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

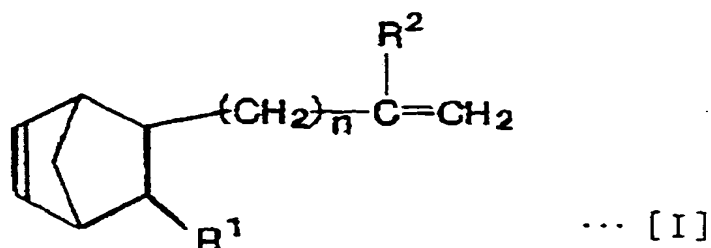
【0027】

これらの α -オレフィン、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式【I】または【II】で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0028】

【化5】



【0029】

一般式【I】において、 n は0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^1 の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

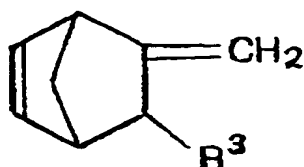
【0030】

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

【0031】

【化 6】



... [II]

【0032】

一般式 [II] において、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。

R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

【0033】

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-2- プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (2,3-ジメチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-エチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-メチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (3,4-ジメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-エチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いるこ

とができる。

【0034】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

【0035】

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0036】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(A)は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(a)エチレンで導かれる単位と(b)炭素原子数3~20の α -オレフィン(以下単に α -オレフィンということがある)から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比[(a)/(b)]で含有している。

【0037】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のヨウ素価は、0.5~50(g/100g)、好ましくは0.8~40(g/100g)、さらに好ましくは1~30(g/100g)、特に好ましくは1.5~25(g/100g)である。

【0038】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性(=耐熱老化性)に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.5~10dl/g、好ましくは0.6~8dl/g、さらに好ましくは0.7~6dl/g、特に好ましくは0.8~5dl/gであることが望ましい。

【0039】

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布(M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のGPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n)は、3~50、好ましくは3.3~40、さらに好ましくは3.5~30である。

【0040】

この分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(v) 有効網目鎖密度(ν) [架橋密度の指標]

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100g に対し、ジクミルパーオキサイド 0.01 モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/cm³ 以上、好ましく 1.8×10^{20} 個/cm³ 以上、さらに好ましくは 2.0×10^{20} 個/cm³ 以上である。

【0041】

この有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/cm³ 以上であると、耐圧縮永久歪み性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) $\text{Log}(\gamma_2/\gamma_1) / \nu$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 0.4×10^6 dyn/cm² を示すときのずり速度 γ_1 とずり応力 2.4×10^6 dyn/cm² を示すときのずり速度 γ_2 との比 γ_2/γ_1 と、前記有効網目鎖密度 (ν) との比が、一般式 [III]

$$10.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log}(\gamma_2/\gamma_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [III]$$

で表わされる関係を満足している。

【0042】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、 $\text{Log}(\gamma_2/\gamma_1)$ と有効網目鎖密度 (ν) との比 $[\text{Log}(\gamma_2/\gamma_1) / \nu]$ が $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ 、好ましくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ 、さらに好ましくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ である。

【0043】

この比 $[\text{Log}(\gamma_2/\gamma_1) / \nu]$ が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0044】

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒

の存在下に、重合温度 $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、特に $30 \sim 59^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力 $4 \sim 12 \text{ kg f/cm}^2$ 、特に $5 \sim 8 \text{ kg f/cm}^2$ 、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比（非共役ポリエン／エチレン） $0.01 \sim 0.2$ の条件で、エチレンと、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0045】

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$ または $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$ (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

【0046】

より具体的には、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 VOBr_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

(I) $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$ (R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1～3の整数である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0047】

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジア

ルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^1_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0048】

本発明において、上記化合物（H）のうち、 $VOCl_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $Al(OC_2H_5)_2Cl / Al_2(OC_2H_5)_3Cl_3$ のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られるので好ましい。

【0049】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し

支えない。

【0050】

また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、極性モノマーたとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）でグラフト変性されていてもよい。

【0051】

このような不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0052】

不飽和カルボンの酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、無水マレイン酸が好ましい。

【0053】

不飽和カルボン酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0054】

上記の不飽和カルボン酸等のグラフト変性剤（グラフトモノマー）は、それぞれ単独または2種以上の組み合わせで使用されるが、何れの場合も前述したグラフト変性前のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100g当たり、0.1モル以下のグラフト量にするのがよい。

【0055】

上記のようなグラフト量が上記範囲にあるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いると、耐寒性に優れた加硫ゴム成形体を提供し得る、流動性（成形加工性）に優れたゴム組成物が得られる。

【0056】

グラフト変性したエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、前述した未変性のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより得ることができる。

【0057】

このグラフト反応は溶液に行なうこともできるし、溶融状態で行なってもよい。溶融状態でグラフト反応を行なう場合には、押出機の中で連続的に行なうことが最も効率的であり、好ましい。

【0058】

グラフト反応に使用されるラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類；

t-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレート等のパーオキシエステル類；

ジシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；

およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも半減期1分を与える温度が130～200℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物が好ましい。

【0059】

また、不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）以外の極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

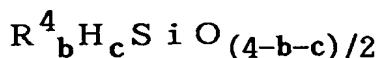
【0060】

SiH基含有化合物（B）

本発明で用いられるSiH基含有化合物（B）は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と反応し、架橋剤として作用する。このSiH基含有化合物（B）は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちSiH基を含んでいることが必要である。

【0061】

このようなSiH基含有化合物（B）としては、通常、下記の一般組成式



で表わされる化合物を使用することができる。

【0062】

上記一般組成式において、 R^4 は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数1～10、特に炭素原子数1～8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、このような1価炭化水素基としては、前記 R^1 に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0063】

また、bは、 $0 \leq b < 3$ 、好ましくは0、 $6 < b < 2$ 、2、特に好ましくは1、 $5 \leq b \leq 2$ であり、cは、 $0 < c \leq 3$ 、好ましくは0、 $0.02 \leq c < 2$ 、特に好ましくは0、 $0.1 \leq c \leq 1$ であり、かつ、b+cは、 $0 < b + c \leq 3$ 、好ましくは1、 $5 < b + c \leq 2.7$ である。

【0064】

このSiH基含有化合物(B)は、1分子中のケイ素原子数が好ましくは2～1000個、特に好ましくは2～300個、最も好ましくは4～200個のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的には、

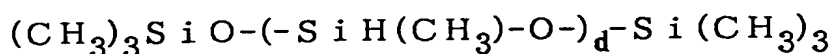
1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、 $R^4_2(H)SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなり、任意に $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^4_2SiO_{2/2}$ 単位、 $R^4(H)SiO_{2/2}$ 単位、 $(H)SiO_{3/2}$ または $R^4SiO_{3/2}$ 単位を含み得るシリコンレジンなどを挙げることができる。

【0065】

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

【0066】

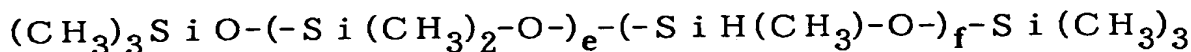


[式中のdは2以上の整数である。]

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式にお

いてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

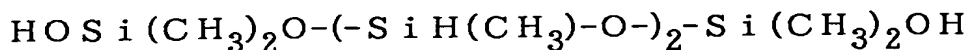
【0067】



〔式中の e は 1 以上の整数であり、 f は 2 以上の整数である。〕

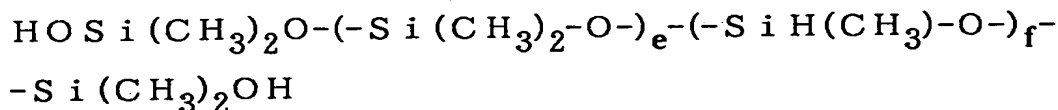
分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

【0068】



分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

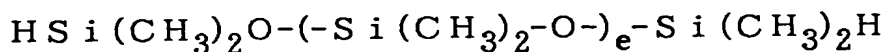
【0069】



〔式中の e は 1 以上の整数であり、 f は 2 以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

【0070】

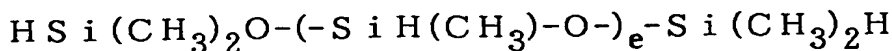


〔式中の e は 1 以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロ

ロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

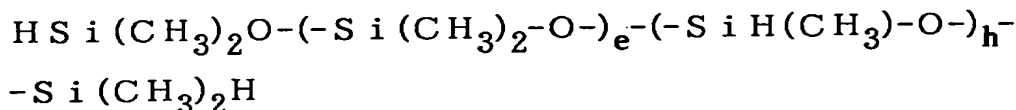
【0071】



〔式中の e は 1 以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

【0072】



〔式中の e および h は、それぞれ 1 以上の整数である。〕

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび／またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは 1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、 -10°C ～ $+40^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0073】

SiH 基含有化合物 (B) は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、0.1～100 重量部、好ましくは 0.1～75 重量部、より好ましくは 0.1～50 重量部、さらに好ましくは 0.2～30 重量部、さらにより好ましくは 0.2～20 重量部、特に好ましくは 0.5～10 重量部、最も好ましくは 0.5～5 重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合で SiH 基含有化合物 (B) を用いると、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100 重量部を超える割合で SiH 基含有化合物 (B) を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0074】

また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）の架橋に關与する脂肪族不飽和基に対するSiH基の割合（SiH基／脂肪族不飽和基）は、0.2～20、さらには0.5～10、特に0.7～5であることが好ましい。

【0075】

触媒（C）

本発明で任意成分として用いられる触媒（C）は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）成分のアルケニル基と、SiH基含有化合物（B）のSiH基との付加反応（アルケンのヒドロシリル化反応）を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒（周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒）を挙げることができ、中でも、白金系触媒が好ましい。

【0076】

白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第159,662号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第3,516,946号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第3,775,452号明細書および米国特許第3,814,780号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体（白金黒）、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金の担体を担持させたものなどが挙げられる。

【0077】

上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。

【0078】

上記以外の触媒 (C) としては、ルイス酸、コバルトカルボニルなどが挙げられる。

触媒 (C) は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) に対して、0.1~100,000重量ppm、好ましくは0.1~10,000重量ppm、さらに好ましくは1~5,000重量ppm、特に好ましくは5~1,000重量ppmの割合で用いられる。

【0079】

上記範囲内の割合で触媒 (C) を用いると、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れる加硫ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒 (C) を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0080】

なお、本発明においては、上記触媒 (C) を含まないゴム組成物の未加硫ゴム成形体に、光、 γ 線、電子線等を照射して加硫ゴム成形体を得ることもできる。

反応抑制剤 (D)

本発明で触媒 (C) とともに任意成分として用いられる反応抑制剤 (D) としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール (たとえばエチニルシクロヘキサノール等)、アクリロニトリル、アミド化合物 (たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-*o*-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-*m*-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-*p*-フタル酸ジアミド等)、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

【0081】

反応抑制剤 (D) は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0~50重量部、通常0.0001~50重量部、好ましくは0.0001~30重量部、より好ましくは0.0001~20重量部、さらに好ましくは0.0001~10重量部、特に好ましくは

0.0001～5重量部の割合で用いられる。

【0082】

50重量部以下の割合で反応抑制剤(D)を用いると、架橋スピードが速く、加硫ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤(D)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0083】

その他の成分

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、未加硫のままでも用いることができるが、加硫ゴム成形体あるいは加硫ゴム発泡成形体のような加硫物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0084】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物中に、意図する加硫物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0085】

上記ゴム補強剤は、加硫ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

【0086】

シリカの具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積(BED法)は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0087】

これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが

、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0088】

上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0089】

上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。

具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；

コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；

ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；

トール油；

サブ；

蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；

リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；

石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0090】

これらの軟化剤の配合量は、加硫物の用途により適宜選択される。

上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。

【0091】

本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。

ジフェニルアミン類としては、具体的には、p-(p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'-(α,α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p, p'-ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0092】

フェニレンジアミン類としては、具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、n-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0093】

これらの中でも、特に4,4'-(α,α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。

これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0094】

本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には

- (1) 1,1,3-トリス- (2-メチル-4- ヒドロキシ-5-t- ブチルフェニルブタン、
- (2) 4,4'- ブチリデンビス- (3-メチル-6-t- ブチルフェノール) 、
- (3) 2,2-チオビス (4-メチル-6-t- ブチルフェノール) 、
- (4) 7-オクタデシル-3- (4'-ヒドロキシ-3',5'- ジ-t- ブチルフェニル) プロ
ピオネート、
- (5) テトラキス- [メチレン-3- (3',5'- ジ-t- ブチル-4'-ヒドロキシフェニ
ル) プロピオネートメタン、
- (6) ペンタエリスリトール- テトラキス [3- (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキ
シフェニル) プロピオネート] 、
- (7) トリエチレングリコール- ビス [3- (3-t-ブチル-5- メチル-4- ヒドロキ
シフェニル) プロピオネート] 、
- (8) 1,6-ヘキサンジオール- ビス [3- (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフェ
ニル) プロピオネート] 、
- (9) 2,4-ビス (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3,5- ジ-t- ブチルアニ
リノ) -1,3,5- トリアジン、
- (10) トリス- (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレー
ト、
- (11) 2,2-チオ- ジエチレンビス [3- (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフェニ
ル) プロピオネート] 、
- (12) N,N'- ヘキサメチレンビス (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシ) - ヒドロ
シンナアミド、
- (13) 2,4-ビス [(オクチルチオ) メチル] - o-クレゾール、
- (14) 3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシベンジル- ホスホネート- ジエチルエス
テル、
- (15) テトラキス [メチレン (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシヒドロシンナメ
イト)] メタン、
- (16) オクタデシル-3- (3,5-ジ-t- ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオ
ン酸エステル、
- (17) 3,9-ビス [2- {3- (3-t-ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルフェニル) プロ

ピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4-8,10-テトラオキサスピロ
[5,5]ウンデカン

などを挙げる事ができる。中でも、特に(5)、(17)のフェノール化合物が好ましい。

【0095】

本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。

具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；

ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げる事ができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)が好ましい。

【0096】

上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

【0097】

このような加工助剤は、通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決

定することが望ましい。

【0098】

本発明においては、上述した触媒（C）の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋の両方を行なってもよい。有機過酸化物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対し、0.1～10重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができる。

【0099】

また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。

架橋助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

【0100】

上記の発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；

N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物；

アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；

ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物；

カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジド等のアジド化合物などが挙げられる。

【0101】

これらの発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤を用いると、見かけ比重0.03~0.8 g/cm³の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0102】

また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。

このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0103】

これらの発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0104】

また、本発明に係る加硫可能なゴム組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

このような他のゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)などのイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0105】

さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)以外のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(たとえばEPDMなど)を用いることができる。

【0106】

ゴム組成物およびその用途

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0107】

上記自動車用ウェザーストリップとしては、たとえばドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディンググループパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプ、シールカウルトップなどが挙げられる。

【0108】

上記自動車用ホースとしては、たとえばブレーキホース、ラジエターホース、ヒーターホース、エアークリーナーホースなどが挙げられる。

上記自動車用防振ゴムとしては、たとえばエンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエターサポーター、マフラーハンガーなどが挙げられる。

【0109】

上記鉄道用防振ゴムとしては、たとえばスラブマット、バラスマット、軌道マットなどが挙げられる。

上記産業機械用防振ゴムとしては、たとえばエキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、マウントなどが挙げられる。

【0110】

上記伝動ベルトとしては、たとえばVベルト、平ベルト、歯付きベルトなどが挙げられる。

上記搬送用ベルトとしては、たとえば軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトアップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルト、Vガイド付き搬送用ベルトなどが挙げられる。

【0111】

上記自動車用カップ・シール材としては、たとえばマスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ピストンシール、パッキン、Oリング、ダイヤフラムなどが挙げられる。

【0112】

上記産業機械用シール材としては、たとえばコンデンサーパッキン、Oリング、パッキンなどが挙げられる。

上記自動車用ウェザーストリップスポンジとしては、たとえばドアウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレーターウェザーストリップスポンジ、コーナースポンジなどが挙げられる。

【0113】

上記建築用シールスポンジとしては、たとえばガスケット、エアータイト、目地材、戸当たり部のシールスポンジなどが挙げられる。

上記他の発泡体としては、たとえばホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、シンシユレーションパイプなどが挙げられる。

【0114】

上記OA機器用ロールとしては、たとえば帯電ロール、転写ロール、現像ロール、給紙ロールなどが挙げられる。

上記工業用ロールとしては、たとえば製鉄用ロール、製紙用ロール、印刷用電線ロールなどが挙げられる。

【0115】

上記家庭用ゴム製品としては、たとえば雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックス、ゴルフボールなどが挙げられる。

また、本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形（RIM）用に好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、エンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0116】

本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース（自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース）、防振ゴム（自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム）、ベルト（伝動ベルト、搬送用ベルト）、シール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロールおよび家庭用ゴム製品は、前述した、本発明に係る加硫可能なゴム組成物からなる。

【0117】

ゴム組成物およびその加硫ゴム成形体の調製

上述したように、本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、未加硫のままでも用いることもできるが、加硫ゴム成形体あるいは加硫ゴム発泡成形体のような加硫物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0118】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物から加硫物を製造するには、通常一般のゴムを加硫するときと同様に、未加硫の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に加硫を行えばよい。

【0119】

加硫方法としては、加硫剤（SiH基含有化合物（B））を使用して加熱する方法、または光、 γ 線、電子線照射による方法のどちらを採用してもよい。

まず、本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、たとえば次のような方法で調製される。

【0120】

すなわち、本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー（密閉式混合機）類により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）および必要に応じてゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤を好ましくは80～170℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、SiH基含有化合物（B）必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）、加硫促進剤、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤を追加混合し、好ましくはロール温度80℃以下で1～30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。

【0121】

本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）とゴム補強剤、無機充填剤等とは高温で混練りすることができるが、SiH基含有化合物（B）と触媒（C）とは同時に高温で混練りすると、架橋（スコーチ）してしまうことがあるため、SiH基含有化合物（B）と触媒（C）とを同時に添加する場合は、80℃以下で混練りすることが好ましい。SiH基含有化合物（B）と触媒（C）のうち、一方の成分を添加する場合は80℃を超える高温でも混練りすることができる。なお、混練りによる発熱に対して、冷却水を使用することも場合によっては好ましい。

【0122】

また、インターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基含有化合物（B）、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などとともに、老化防止剤、着色剤、分散剤、難燃剤、発泡剤などを同時に混練してもよい。

【0 1 2 3】

上記のようにして調製された、本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機などを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成型物を加硫槽内に導入し、加硫することができる。120～270℃の温度で1～30分間加熱するか、あるいは前記した方法により光、 γ 線、電子線を照射することにより加硫物が得られる。この加硫の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いなくて加硫を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、加硫の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0 1 2 4】

【発明の効果】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、加硫速度が速く、加硫ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性などの特性に優れる加硫ゴム成形体を提供することができる。

【0 1 2 5】

本発明に係る加硫可能なゴム組成物から得られる加硫ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース等のホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム等の防振ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト等のベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材等のシール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジ、その他ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、シンシユレーションパイプ等の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラッテクス、ゴルフボール等の家庭用品；プラスチック改質用、熱可塑性エラストマー用、エンジニアリングプラスチック改質用などの用途に広く用いられる。

【0126】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。

【0127】

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 (M_w/M_n) 、 r_2/r_1 、有効網目鎖密度 (ν) 、 r_2/r_1 と有効網目鎖密度（架橋密度の指標）との関係は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、 135°C デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに東ソー（株）製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

(5) r_2/r_1

共重合体ゴムの 100°C でのメルトフローカーブを求め、ずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 r_1 とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 r_2 との比 (r_2/r_1) を求めた。

【0128】

$$L/D = 60 \text{ mm} / 3 \text{ mm}$$

(6) 有効網目鎖密度 (ν)

JIS K 6258（1993年）に従い、トルエンに $37^\circ\text{C} \times 72$ 時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

【0129】

【数1】

$$\nu \text{ (個/cm}^3\text{)} = \frac{\nu_R + \ln(1 - \nu_R) + \mu \nu_R^2}{-V_0(\nu_R^{1/3} - \nu_R/2)}$$

【0130】

ν_R : 膨潤した加硫ゴム中における膨潤した純ゴムの容積 (純ゴム容積+吸収した溶剤の容積) に対する純ゴムの容積分率

μ : ゴム-溶剤間の相互作用定数 = 0.49

V_0 : 溶剤の分子容

ν (個/cm³) : 有効網目鎖濃度。純ゴム 1 cm³ 中の有効網目鎖の数。

【0131】

サンプルの作製: 共重合体ゴム 100 g に対し、ジクミルパーオキサイド 0.

01 モルを添加し、混練温度 50℃ で 8 インチロールオープンロールを用いて、日本ゴム協会標準規格 (S R I S) に記載の方法により混練を行ない、得られた混練物を 170℃ で 10 分間プレス加硫してサンプルを作製した。

(7) r_2/r_1 と有効網目鎖密度 (架橋密度の指標) との関係

$\text{Log} (r_2/r_1) / \nu$ を計算により求めた。

【0132】

【製造例 1】

[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積 100 リットルのステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 250 rpm) を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと 5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 60 リットル、エチレンを 3.7 kg、プロピレンを 8.0 kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを 480 g の速度で、また、水素を 50 リットル、触媒として V O C

1_3 を 48 ミリモル、 $Al(Et)_2Cl$ を 240 ミリモル、 $Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}$ を 48 ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0133】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) が均一な溶液状態で得られた。

【0134】

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0135】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の物性を表 1 に示す。

【0136】

【製造例 2～3】

製造例 1 において、重合条件を表 1 の通りに変えることにより、異なる性状のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-2)、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム (A-3) を得た。得られた共重合体ゴム (A-2)、(A-3) の物性を表 1 に示す。

【0137】

【表 1】

表 1

共重合体 ゴ ム	触 媒	Al/V Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	Al(Et) ₂ Cl/ Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	重合温度 (°C)	重合圧力 (kgf/cm ²)	触 媒 74-ド (mmol/h)	ジエン	ジエン 74-ド (g/h)	α-オレフィン
A-1	VOC ₁₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	40	6.5	48	VNB	480	7°DE ¹ BN
A-2	VOC ₁₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	45	6.5	65	ENB	350	7°DE ¹ BN
A-3	VOC ₁₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	7/2	45	6.3	75	DCPD	480	7°DE ¹ BN

共重合体 ゴ ム	イソレン/α-オレフィン 74-ド (kg/h)	H ₂ (NL/h)	収量 (kg/h)	イソレン含量 (mol%)	[η] (dl/g)	IV (g/100g)	γ ₂ /γ ₁	有効網目鎖密度ν (×10 ¹⁹ 個/cm ³)	Log(γ ₂ /γ ₁) /ν
A-1	3.7/8.0	50	4.5	75	1.83	10.9	145.1	31.8	0.068
A-2	3.2/9.5	7	4.8	66	1.98	13	27.7	14.2	0.102
A-3	3.2/9.3	12	4.5	66	1.85	12	54.6	14.0	0.124

(註1) VNB : 5-ビニル-2-ノルボルネン、ENB : 5-イソリデン-2-ノルボルネン、DCPD : ジシクロペンタジエン
 (註2) Et : エトキシ基
 (註3) IV : ヨウ素価

【0138】

【実施例1】

まず、表1に示すエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部を8インチロール(前ロールの表面温度40℃、後ロールの表面温度40℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm)に巻き付けて、メチル水素ポリシロキサン(B)〔日本ユニカー工業(株)製、商品名 L-31〕を2重量部、塩化白金酸(C)を300ppmとなるように加えて10分間混練した後、シート状に分出し、50トンプレス成形機を用いて40℃で6分間加圧し、厚み2mmの未加硫シートを調製した、この未加硫シートを230℃雰囲気のHAV(ホットエアー加硫槽)に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0139】

得られた架橋シートについて引張試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験および圧縮永久歪み試験を下記の方法に従って行なった。

(1) 引張試験

JIS K6251に従って、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の強度 T_B と伸び E_B を測定した。

(2) 耐熱老化性試験

JIS K6257に従って、耐熱老化性試験を行なった。すなわち、架橋シートを150℃のオープン中に72時間入れて老化させた後、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率 $A_R(T_B)$ と、伸び保持率 $A_R(E_B)$ を算出した。

(3) 耐傷付き性試験

HAV(ホットエアー加硫槽)より取り出した直後の架橋シート表面をHBの鉛筆でひっかき、その傷つき状態を肉眼で観察し、耐傷付き性の評価を4段階で行なった。

【0140】

<耐傷付き性の4段階評価>

A : 表面に傷が全く付かないもの

B : 表面にわずかに傷が付くもの

C : 傷が付くもの

D : 傷が著しく激しいもの

(4) 圧縮永久歪み試験

J I S K 6 2 5 0 に従い、作製した架橋シートを積層し、J I S K 6 2 6 2 に準拠して圧縮永久歪み試験を行なった。この試験条件は $150^{\circ}\text{C} \times 22 \text{ h r s}$ である。

【0 1 4 1】

これらの結果を表 2 に示す。

また、この実施例 1 においてメチル水素ポリシロキサン (B) [日本ユニカー工業 (株) 製、商品名 L-3 1] の代わりに、KF-9 9 [商品名、信越化学工業 (株) 製] を用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0 1 4 2】

【比較例 1】

実施例 1 において、実施例 1 で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-2) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 3】

また、この比較例 1 においてメチル水素ポリシロキサン (B) [日本ユニカー工業 (株) 製、商品名 L-3 1] の代わりに、KF-9 9 [商品名、信越化学工業 (株) 製] を用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0 1 4 4】

【比較例 2】

実施例 1 において、実施例 1 で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム (A-3) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 5】

また、この比較例 2 においてメチル水素ポリシロキサン (B) [日本ユニカー工業 (株) 製、商品名 L-3 1] の代わりに、KF-9 9 [商品名、信越化学工業 (株) 製] を用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0 1 4 6】

【比較例 3】

実施例 1 において、メチル水素ポリシロキサン (B) と塩化白金酸 (C) の代わりにジクミルパオキサイド 1 0 0 % 濃度品を 2. 7 重量部加えた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 7】

【比較例 4】

実施例 1 において、メチル水素ポリシロキサン (B) と塩化白金酸 (C) の代わりにイオウ 1. 5 重量部、2-メルカトベンゾチアゾール [三新化学工業 (株) 製、商品名 サンセラー M] 0. 5 重量部、テトラメチルチウラムジスルファイド [三新化学工業 (株) 製、商品名 サンセラー T T] 1. 0 重量部、亜鉛華 5 重量部、ステアリン酸 1 重量部を加えた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 8】

【比較例 5】

比較例 4 において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-2) を用いた以外は、比較例 4 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0 1 4 9】

【実施例 2】

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 1 0 0 重量部、カーボンブラック [東海カーボン (株) 製、商品名 シーストTM 3] 5 0 重量部および軟化剤 [出光興産 (株) 製、商品名 ダイアナプロセスオイルTM PW-3 8 0] 1 0 重量部を容量 1. 7 リットルのバンバリーミキ

サー〔(株)神戸製鋼所製〕で混練した。

【0 1 5 0】

混練方法は、まずエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)を30秒素練りし、次いで、カーボンブラック、軟化剤を入れ、2分間混練した。その後、ラムを上昇させ掃除を行ない、さらに、1分間を混練を行ない、約130℃で排出し、ゴム配合物(I-1)を得た。この混練は充填率70%で行なった。

【0 1 5 1】

次に、この配合物(I-1)160重量部を、8インチロール(前ロールの表面温度50℃、後ロールの表面温度50℃、前ロールの回転数16rpm、後ロールの回転数18rpm)に巻き付けて、メチル水素ポリシロキサン(B)5重量部、塩化白金酸1重量部を加えて10分間混練した後、シート状に分出し、50トンプレス成形機を用いて40℃で6分間加圧し、厚み2mmの未加硫ゴムシートを調製した、この未加硫シートを230℃雰囲気のHAV(ホットエアー加硫槽)に5分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0 1 5 2】

得られた架橋シートについて、引張試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験および圧縮永久歪み試験を上述した方法に従って行なった。結果を第2表に示す。

また、この実施例2においてメチル水素ポリシロキサン(B)〔日本ユニカー工業(株)製、商品名 L-31〕の代わりに、KF-99〔商品名、信越化学工業(株)製〕を用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0 1 5 3】

【比較例6】

実施例2において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)を用いた以外は、実施例2と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0 1 5 4】

また、この比較例6においてメチル水素ポリシロキサン(B)〔日本ユニカー



工業（株）製、商品名 L-31] の代わりに、KF-99 [商品名、信越化学工業（株）製] を用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0155】

【比較例 7】

実施例 2 において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム（A-3）を用いた以外は、実施例 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0156】

また、この比較例 7 においてメチル水素ポリシロキサン（B）[日本ユニカー工業（株）製、商品名 L-31] の代わりに、KF-99 [商品名、信越化学工業（株）製] を用いた場合も、同様の結果が得られた。

【0157】

【比較例 8】

実施例 2 において、メチル水素ポリシロキサン（B）と塩化白金酸（C）の代わりに、ジクミルパーオキサイド 100%濃度品を 2.7 重量部加えた以外は、実施例 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0158】

【比較例 9】

実施例 2 において、メチル水素ポリシロキサン（B）と塩化白金酸（C）の代わりに、イオウ 1.5 重量部、2-メルカトベンゾチアゾール [三新化学工業（株）製、商品名 サンセラー M] 0.5 重量部、テトラメチルチウラムジスルファイド [三新化学工業（株）製、商品名 サンセラー TT] 1.0 重量部、亜鉛華 5 重量部、ステアリン酸 1 重量部を加えた以外は実施例 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0159】

【比較例 10】

比較例 9 において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-エ

チリデン-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-2) を用いた以外は、比較例 9 と同様に行なった。結果を表 2 に示す

【0 1 6 0】

【表 2】

表 2

組成物	実施例	比較例					実施例	比較例					
		1	2	3	4	5		2	6	7	8	9	10
[重量部]													
共重合体ゴム(A-1)	100			100	100		100				100	100	
共重合体ゴム(A-2)		100						100					100
共重合体ゴム(A-3)			100						100				
メチル水素ポリシロキサン(B)	2	2	2				5	5	5				
塩化白金酸(C)	0.5	0.5	0.5					1	1	1			
ジケミルパーオキシサイド				2.7							2.7		
イオウ					1.5		1.5					1.5	1.5
サンセラ- <u>M</u>					0.5		0.5					0.5	0.5
サンセラ- <u>T T</u>					1		1					1	1
亜鉛華					5		5					5	5
ステアリン酸					1		1					1	1
シースト3								50	50	50	50	50	50
PW-380								10	10	10	10	10	10
架橋ゴム物性													
CS(150℃×22h) [%]	10	架橋	架橋	18	82		76	18	架橋	架橋	26	88	79
耐熱老化性(150℃×72H)		しない	しない						しない	しない			
A _R (T _R) [%]	95			82	24		20	90			75	20	19
A _R (E _H) [%]	93			68	24		19	89			82	35	28
T ₀ [MPa]	2.3			2.1	2.2		2.5	12.5			11.5	8.5	15.4
E _H [%]	190			210	210		250	240			310	340	210
耐傷付き性	A	D	D	B~C	A	A	A	A	D	D	D	A	A

【0161】

【実施例3】

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム [EPT (1) ; エチレン/プロピレン (モル比) = 68/32、ヨウ素価 = 10、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 2.1 \text{ dl/g}$] 100重量部と、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカアエロジル200 [商品名、日本アエロジル (株) 製] 30重量部を2本ロールを用いて混練し、配合ゴムコンパウンド (1) を作製した。

【0162】

次いで、この配合ゴムコンパウンド (1) に、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})_3$ で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.5重量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.06重量部、塩化白金酸濃度5重量%のイソプロピルアルコール溶液 0.05重量部を2本ロールにて添加、混合し、得られたゴムコンパウンド (2) から、165℃で10分間圧縮成形を行なって厚さ2mmのシートを成形した。

【0163】

また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド (2) から2本ロールにて2mm厚のシートを成形した後、150℃の熱風乾燥機に入れて20分間熱風加硫 (HAV ; hot air vulcanization) させて厚さ2mmのシートを作製した。

【0164】

上記のようにして得られた2種類のシートについて、力学的特性をJIS K-6249に準じて測定した。また架橋速度の目安として「 T_{10} 」を150℃、12分の条件にてレオメーターで測定した。「 T_{10} 」とは、所定の時間ゴムを架橋させた時に最終トルク値を100%とし、ゴム材料が架橋し始めて10%のトルク値に到達した時の時間を示し、「 T_{10} 」が短いほど架橋速度が速いことを示す。さらに、熱風架橋させたシートについて耐傷付き性試験を行なった。これらの結果を表3に示す。

【0165】

【実施例4】

実施例 3 において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム [EPT (1)] の代わりに、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム [EPT (2) ; エチレン/プロピレン (モル比) = 62/38、ヨウ素価 = 15、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 [η] = 1.15 dl/g] を用いた以外は、実施例 3 と同様に、厚さ 2 mm の導電性シートを 2 種類作製した。

【0166】

これらのシートについて、実施例 3 と同様の試験を行なった。その結果を表 3 に示す。

【0167】

【実施例 5】

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム [EPT (2)] 100 重量部と、アセチレンブラック [商品名 デンカブラック、電気化学工業 (株) 製] 50 重量部を 2 本ロールを用いて混練し、配合ゴムコンパウンド (3) を得た。

【0168】

次いで、この配合ゴムコンパウンド (3) に、 $C_6H_5-Si(OSi(CH_3)_2H)_3$ で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.5 重量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.06 重量部、塩化白金酸濃度 5 重量% のイソプロピルアルコール溶液 0.05 重量部を 2 本ロールにて添加、混合し、得られたゴムコンパウンド (4) から、165℃で 10 分間圧縮成形を行なって厚さ 2 mm の導電性シートを成形した。

【0169】

また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド (3) から 2 本ロールにて 2 mm 厚のシートを成形した後、150℃の熱風乾燥機に入れて 20 分間熱風加硫 (HAV) させて厚さ 2 mm の導電性シートを作製した。

【0170】

これらのシートについて、実施例 3 と同様の試験を行なった。その結果を表 3 に示す。

【0171】

【比較例 11】

実施例 3 において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム [EPT (1)] の代わりに、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム [EPT (3)] ; エチレン/プロピレン (モル比) = 63/37、ヨウ素価 = 22、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta] = 1.05 \text{ dl/g}$ を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、厚さ 2 mm のシートを 2 種類作製した。

【0172】

これらのシートについて、実施例 3 と同様の試験を行なった。その結果を表 3 に示す。

【0173】

【比較例 12】

実施例 5 において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム [EPT (2)] の代わりに、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2- ノルボルネンランダム共重合体 [EPT (3)] を用いた以外は、実施例 5 と同様にして、厚さ 2 mm の導電性シートを 2 種類作製した。

【0174】

これらのシートについて、実施例 5 と同様の試験を行なった。その結果を表 3 に示す。

【0175】

【表 3】

表 3

組成物	実 施 例			比 較 例	
	3	4	5	11	12
[重量部]					
E P T (1)	100				
E P T (2)		100	100		
E P T (3)				100	100
シリカアエロジル 200	30	30		30	
デンカブラック			50		50
オルガノハイドロジェン ポリシロキサン *1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
塩化白金酸 5 重量% の I P A 溶液	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
エチニルシクロヘキサノール	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
圧縮成形架橋ゴムの特性					
T ₁₀ [分]	0.25	0.23	0.28	1.20	2.10
硬さ (デュロメーター A)	73	70	65	40	30
引張強さ [M P a]	12.0	10.0	7.3	3.5	2.0
伸び [%]	180	200	230	600*2	750*2
熱風加硫 (H A V) ゴムの特性					
硬さ (デュロメーター A)	71	68	63	完全硬化せず	完全硬化せず
引張強さ [M P a]	10.5	9.5	7.0		
伸び [%]	180	210	230		
耐傷付き性	A	A	A	C	D

* 1 : C₆H₅-S i (O S i (C H₃)₂H)₃ で示される。

* 2 : 硬化が不完全で伸びが大きくなっている。

【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の加硫可能なゴム組成物は、熱風で架橋可能で、その熱風架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪みが70%以下である。具体的には、非共役ポリエンが特定の末端ビニル基含有ポリマー化合物よりなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンとゴム共重合体ゴム、SiH基を1分子中に2個以上有するSiH基含有化合物および必要に応じ白金族元素よりなる付加反応触媒、さらには反応抑制剤を含有してなる。本発明の自動車ウェザーストリップ、ホース、防振ゴム、ベルト、シール材、発泡体、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品および家庭用ゴム製品は、上記ゴム組成物からなる。

【効果】上記ゴム組成物は、加硫速度が速く、加硫ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHF等の熱空気架橋が可能で、しかも耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性および耐摩耗性等の特性に優れる加硫ゴム成形体を提供できる。

【選択図】なし

【書類名】 出願人名義変更届

【提出日】 平成11年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

 【出願番号】 平成11年特許願第149948号

【承継人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【承継人代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【承継人代理人】

 【識別番号】 100103218

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 014535

 【納付金額】 4,600円

【提出物件の目録】

 【物件名】 委任状 1

 【援用の表示】 平成 1 1 年 6 月 1 日提出の包括委任状

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第149948号
受付番号	59900546564
書類名	出願人名義変更届
担当官	高田 良彦 2319
作成日	平成11年 9月 9日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000002060
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
【氏名又は名称】	信越化学工業株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100081994
【住所又は居所】	東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田 山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 俊一郎

【承継人代理人】

【識別番号】	100103218
【住所又は居所】	東京都品川区西五反田7丁目13番6号 五反田 山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】	牧村 浩次

特平 11-149948

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)